



(11)Publication number:

04-228545

(43)Date of publication of application: 18.08.1992

(51)Int.CI.

C22C 38/00 C21D 8/02 C21D 9/46 C22C 38/52 H01J 9/14 H01J 29/07

(21)Application number: 03-100817

(22)Date of filing:

02.05.1991

(71)Applicant: NIPPON STEEL CORP

(72)Inventor: SHIMIZU YASUHIRO

SATSUNOKI TOMIO

SUMITOMO HIDEHIKO

(30)Priority

Priority number: 02240927

Priority date: 11.09.1990

Priority country: JP

(54) SHADOW MASK MATERIAL AND ITS PRODUCTION

PURPOSE: To provide a shadow mask material, having low thermal expansion characteristics and excellent in etching characteristic and press formability in a manufacturing process, and a

CONSTITUTION: The material has a composition consisting of 25-35% Ni, 20-12.0% Cg, 1.0-40% CP, ≤1.0% Si, ≤0.002% S, ≤0.05% C, ≤0.01% N, <0.1% Mn, and the balance Fe with inevitable impurities. Further, 0.01-1.0%, in total, of one or ≥2 elements among Ti, Nb, V, Zr, Ta, and Hf can be selectively incorporated. This material can be produced by casting a molten metal of the above component system into a slab by a continuous casting method, subjecting this cast slab to reheating in a nonoxidizing atmosphere and to hot rolling, and successively performing cold rolling and final annealing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's



decision of rejection] [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開 号

特開平4-228545

(43)公開日 平成 4年(1992) 8月18日

(51) Int.Cl. ⁵ C 2 2 C 38/00 C 2 1 D 8/02 9/46 C 2 2 C 38/52	織別記号 3.02 Z D P	庁内整理番号 7217-4K 8116-4K 7356-4K	FΙ	技術表示箇所
H 0 1 J 9/14	G	9058-5E	審査請求 未請才	R 請求項の数4(全 6 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願平3-100817		(71)出願人	000006655 新日本製鐵株式会社
(22)出願日	平成3年(1991)5月	月 2 日	(72)発明者	東京都千代田区大手町2丁目6番3号 清水 庸宏
(31)優先権主張番号 (32)優先日	持願平2-240927 平 2 (1990) 9 月11日	3		山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵 株式会社光製鐵所内
(33)優先権主張国	日本(JP)		(72)発明者	札軒 富美夫 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵 株式会社光製鐵所内
			(72)発明者	山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵
	•		(74)代理人	株式会社光製鐵所内 弁理士 大関 和夫

(54) 【発明の名称】 シヤドウマスク用素材およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、低熱膨張特性を有し、また製造工程でのエッチング特性及びプレス成形性に優れたシャドウマスク用素材及びその製造方法を提供するものである。

【構成】 Ni:25~35%、Co:2.0~12.0%、Cr:1.0~4.0%、Si:1.0%以下、S:0.002%以下、C:0.05%以下、かつN:0.01%以下、Mn:0.1%未満、残部Feおよび不可避的不純物からなる。更にTi、Nb、V、Zr、Ta、Hfの1種または2種以上を合計で0.01~1.0%選択的に含み得る。その製造方法は、上記成分系の溶湯を連続鋳造方法により鋳片を鋳造し、無酸化雰囲気中で再加熱後熱間圧延を行い、続いて冷間圧延、最終焼鈍を行うことからなる。

10

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%にて、Ni:25~35%、Co:2.0~12.0%、Cr:1.0~4.0%、Si:1.0%以下、S:0.002%以下、C:0.05%以下、残部Feおよび不可避的不純物からなるFe-Ni系合金において、N量が0.01%以下、かつMn量が0.10%未満であることを特徴とするシャドウマスク用素材。

【請求項2】 請求項1の成分に、更にTi.Nb.V, Zr, Ta, Hf のうち1種または2種以上:合計 0.01~1.0%を含有することを特徴とするシャドウマスク用素材。

【請求項3】 請求項1または2の成分組成の容易を連続鋳造法により鋳片に鋳造し、該鋳片を無酸化雰囲気中にて加熱して熱間圧延を行い、続いて冷間圧延を行い、最終焼鈍を行うことを特徴とするシャドウマスク用素材の製造方法。

【請求項4】 請求項1または2の成分組成の溶湯を連続鋳造法により鋳片に鋳造し、該鋳片を酸素濃度が0.10vol.%以下の無酸化雰囲気中にて1100~1250℃の温度域に加熱して熱間圧延を行い、続いて圧下率60%以上の冷間圧延を行い、750~1200℃の温度域で最終焼鈍を行うことを特徴とするシャドウマスク用素材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、カラーブラウン管内で使用されるシャドウマスク用素材、特にハイビジョン用カラーブラウン管として要求される低熱膨張係数を有し、シャドウマスク製造工程におけるエッチング特性お 30 よびプレス成形性に優れたシャドウマスク用素材およびその製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】カラーブラウン管シャドウマスク用素材 としては一般に低炭素鋼が使用されている。カラーブラ ウン管を形成するガラスパルプのフェースプレート部 (パネル) に赤、緑、青の3原色を発する蛍光膜が塗布 されており、反対側のネック部には蛍光膜を刺激発光さ せるための電子ビームを発射する電子銃を備えている。 シャドウマスクは、蛍光面と電子銃の間の蛍光面に近い 位置に設けられており、電子銃から発する3原色に対応 する3本の電子ピームを、スロットと呼ばれる孔に通過 させて各々対応する蛍光体のみに当てるような色選別の 機能を果たしているものである。従って、シャドウマス ク上のスロットと蛍光体との位置関係が正確に合ってい る必要がある。しかし、カラーブラウン管を連続使用す る場合、電子ピームのエネルギーのうち約80%がシャ ドウマスク上で熱エネルギーとして消費されるため、シ ャドウマスクの温度は局部的に100℃近くまで上昇

くなり、画像が不鲜明になる。

【0003】そこで、近年シャドウマスク用素材として、熱態張係数が低炭素鋼の熱態張係数に比べて約1/5と小さいインパー合金(Fe-36Ni)板が使用されつつある。しかしながら、最近はカラーテレビの大型化に伴い、輝度アップのために電子ピームエネルギーが増加し、シャドウマスクの温度は100℃を超えつつある。また、ハイビジョン用カラーテレビではスロットと蛍光体との位置関係が一層厳しくなる。従って、高鮮映性を確保するには、インパー合金の熱態張特性でも十分でない。更に、インパー合金はヤング率が約14000kg/mm²と炭素鋼に比べ極めて低く、プレス成形後の剛性に劣る欠点がある。

【0004】インバー合金より更に優れた低熱膨張合金としては、1931年に発明されたスーパーインバー合金(Fe-32Ni-4Co)がよく知られている。この合金のプレス成形性およびエッチング穿孔性を改善したシャドウマスク用素材が特開昭62-112759号公報に開示されている。これは、Cr添加によりヤング20 率を上昇させてプレス成形性の改善を行い、低炭素化により鉄系炭化物の生成を抑制してエッチング穿孔性の改善を図っている。

【0005】シャドウマスクの製造工程において、エッチング穿孔の前工程としてレジスト膜を形成するが、エッチング穿孔時にレジスト膜の剥離が発生することがある。このため、エッチング孔形状が不良になることがある。しかしながら、炭化物の生成抑制だけではレジスト膜密著性を含むエッチング特性の改善は十分でない。更に、Fe-Ni系合金は熱間圧延時に高温大気加熱を行うと、表層スケール直下に粒界酸化や内部酸化等のサブスケールが発生するため、熱間圧延板でサブスケールによる表面疵が多発する。更に、該合金は一般に熱間加工性が劣るため、割れが発生し、顕著な場合には板破断に至る。従って、該合金の熱間圧延板の歩留りおよび作業性には問題がある。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、カラーブラウン管に使用されるシャドウマスク用素材、特にハイビジョン用カラーブラウン管として要求される低熱態張特性を有し、シャドウマスクの製造工程においてエッチング穿孔時に発生するレジスト膜剥離を抑制し、かつブレス成形後の剛性を確保するエッチング特性およびプレス成形性に優れたシャドウマスク用素材および該素材を安定製造する方法を提供することを目的としている。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明は、この目的のために成分および製造方法を種々検討した結果構成されたもので、その要旨とするところは下記の通りである。

ャドウマスクの温度は局部的に100℃近くまで上昇 (1) 重量%にて、Ni:25~35%、Co:2.0 し、熱膨張により電子ピームと蛍光体の一致が得られな 50 ~12.0%、Cr:1.0~4.0%、Si:1.0

20

3

%以下、S:0:002%以下、C:0.05%以下、 残部Feおよび不可避的不純物からなるFe-Ni系合 金において、N量が0.01%以下、かつMn量が0. 10%未満であることを特徴とするシャドウマスク用素 材。

【0008】 (2) 前項1の成分に、更にTi. Nb. V. Zr. Ta. Hfのうち1種または2種以上:合計 0.01~1.0%を含有することを特徴とするシャド

(3) 前項1または2の成分組成の容湯を連続鋳造法に ウマスグ用素材。 より鋳片に鋳造し、該鋳片を無酸化雰囲気中にて加熱し て熱間圧延を行い、続いて冷間圧延を行い、最終焼鈍を 行うことを特徴とするシャドウマスク用素材の製造方

【0009】(4)前項1または2の成分組成の容湯を 連続鋳造法により鋳片に鋳造し、該鋳片を酸素濃度が 0.10vol.%以下の無酸化雰囲気中にて1100 ~1250℃の温度域に加熱して熱間圧延を行い、続い て圧下率60%以上の冷間圧延を行い、750~120 0℃の温度域で最終焼鈍を行うことを特徴とするシャド ウマスク用素材の製造方法。

【作用】本発明合金の化学成分の限定理由を以下に詳細 [0010] に説明する。Niは、その含有量が25%より少ないと 熱膨張係数が極めて高くなり、カラーブウラン管の鮮映 性が劣化する。一方、35%を超えて含有しても熱態張 係数は高くなる。従って、Niの成分範囲を25~35 %とした。また、本発明者の実験結果によれば、30~ 35%の範囲で、より低い熱膨張係数を示すことが判っ たので、望ましくは30~35%がよい。

【0011】CoはFe-Ni系合金の熱膨張係数を一 層小さくする元素であるが、その含有量が2.0%以上 でないとその効果が小さい。一方、12.0%を超えて 含有すると熱膨張係数は再び高くなる。従って、Coの 成分範囲を2.0~12.0%とした。また、発明者の 実験結果によれば、2.0~7.0%の範囲で、より低 い熱膨張係数を示す事が判ったので、望ましくは2.0

~7.0%がよい。 【0012】CrはFe-Ni系合金のヤング率を大き くする元素であるが、その含有量が1.0%以上でない とその効果が小さい。一方、4.0%を超えて含有する と熱膨張係数が高くなる。従って、Crの成分範囲を 1. 0~4. 0%とした。Sit. 脱酸の目的で添加するが、1.0%を超えて含有すると、シリケート系の粗 大介在物の形成は著しく、これがエッチング穿孔性を阻 客し、穿孔不良の原因となる。従って、5 i は1.0% 以下とする。更に、望ましくは0.1%以下がよい。

【0013】Sは熱間脆性の原因となる元素であり、低 すると、鋳片の結晶粒界への偏析が抑制されるため、熱 50 めて短く、また熱間圧延中の板温が急激に低下するた 減させる必要がある。その含有量を0.002%以下に

間加工性が極めて向上する。従って、Sは0. 002% 以下とした。更に、望ましくは0.001%以下がよ い。Cは、その含有量が0.05%を超えると熱膨張係 数が高くなる。また、炭化物が極めて多量に生成させる ためエッチング性が劣化する。従って、Cは0.05% 以下とする。

【0014】Nは、その含有量が多いと熱態張係数が高 くなる。また、窒化物が極めて多量に生成されるため、 エッチング穿孔性が劣化する。更に、後述するようにN はレジスト膜剥離の原因になるものと考えられるため、 その成分範囲を0.01%以下とした。Mnは脱酸と熱 間加工性の点から添加することが普通であるが、後述す るようにレジスト膜剥離の抑制から、その含有量をでき るだけ低減する必要がある。 従って、その成分範囲を 0.10%未満とした。

【0015】本発明者等は、レジスト膜の剥離と合金成 分との関係を検討した結果、NおよびMnがレジスト襲 剥離の原因となる元素であることを見出した。 すなわ ち、MnはMn系酸化物の形で合金中に存在し、Nの一 部は固容状態のまま該酸化物中に捕捉されると考えられ る。このような固容Nがレジスト模形成工程において合 金板表面へ拡散し、表面とレジスト膜との界面で気泡を 形成してレジスト膜の剥離を誘発するものと推定され

【0016】請求項2記載のシャドウマスク用素材は、 請求項 1 記載のシャドウマスク用素材成分に窒化物を形 成しやすいTi,Nb,V,Zr,Ta.Hfを添加し て固溶N量を低減させ、一層のレジスト膜の密着性を向 上させたものである。その効果は、該元素が1種または 2種以上合計で0.01%以上で認められるが、1.0 %を超えて含有すると窒化物が多量に生成され、エッチ ング穿孔性を劣化させる。従って、Ti、Nb、V、Z r. Ta. Hfの成分範囲を合計で0.01~1.0% とした。

【0017】次に、本発明合金の製造方法について説明 する。上記成分の合金容湯を連続鋳造法により鋳片に鋳 造し、該鋳片を無酸化雰囲気中にて加熱して熱間圧延を 行い、続いて冷間圧延を行い、最終焼鈍をする。通常は 200mm程度の板厚の鋳片に鋳造し、その後スラブ加 熱炉で適正な温度に加熱後熱間圧延して所望の板厚の熱 延板を得、必要に応じて熱延板焼鈍を施す。このような 工程において本発明合金では粒界酸化や内部酸化等のサ プスケールの発生が顕著であり、サブスケール起因の表 面銋が多発し、また粒界酸化を起点とするクラックが本 来の低熱間加工性のために割れに至り、工業的に安定製 造できず大きな問題となっていた。 本発明法は無酸化雰 囲気中にて鋳片を加熱してサブスケールの発生を抑制 し、直ちに熱間圧延を行うものである。加熱炉抽出から **熱間圧延開始まで高温大気中に鋳片が曝される時間が極**

め、サブスケールの発生がほとんどない熱延板を得るこ とができる。

【0018】鋳片の加熱雰囲気中の酸素濃度は、0.1 0 v o l %を超えると鋳片の表面に粒界酸化や内部酸 化等のサブスケールが著しく発生し、熱間圧延後にサブ スケールによる表面疵や粒界酸化を起点とする割れが多 発し、後工程の表面研削の負荷を増大させ、また熱延板 の歩留りを著しく低下させる。従って、加熱雰囲気中の 酸素濃度は0.10vol.%以下とした。

【0019】鋳片の加熱温度は、1100℃より低温で は熱間圧延が完了するまでに圧延材の温度が著しく低下 するため、熱間加工性劣化による割れ発生や変形抵抗増 大による圧延不能の事態が生じる。また、1250℃を 超えて行うと、加熱雰囲気中の酸素濃度を低減しても粒 界酸化が発生し、熱間圧延時に割れが生じる。従って、 毎片の加熱温度は1100~1250℃とした。

【0020】 熱延板焼鈍は必要に応じて行ってもよい が、サブスケールの抑制から焼鈍温度を1000℃以下 にする必要がある。冷間圧延率は最終焼鈍前の圧延にお いて60%以上とする。すなわち、中間焼鈍を行わない 場合は製品板厚までの圧下率を60%以上とし、中間焼 鈍を行う場合は中間焼鈍後の製品板厚までの圧下率を6 0%以上とする。中間焼鈍を2回以上行う場合は最後の 中間焼鈍を行った後の冷延の圧下率を60%以上とす る。この冷延圧下率は、最終焼鈍後の集合組織形成に影 響を与える。その圧下率が高いほどエッチング速度を増 加させる(100)方位が圧延面上に発達し、エッチン グ穿孔性を改善するが、60%未満の圧下率ではその効 果が小さい。従って、最終焼鈍前の冷延圧下率を60% 以上とした。更に、好ましくは85%以上がよい。

【0021】最終焼鈍温度は、集合組織形成に影響を与 え、高温ほど(100)方位が圧延面上に発達しエッチ ング穿孔性を改善する。750℃未満ではその効果が小 さく、1200℃を超えると結晶粒が粗大化してエッチ ング穿孔性が劣化する。また、二次再結晶が生じて(1 00) 方位が著しく低減する。従って、最終焼鈍温度の 範囲を750~1200℃とした。

【0022】最終焼鈍後は、必要に応じて冷間圧延を行

ってもよいが、冷間圧延を施すと(100)方位が低減 するため、エッチング穿孔性の点から50%以下にする 必要がある。

[0023] 【実施例】表1、表3に示すような各種合金を真空誘導 溶解炉で溶製し、連続鋳造法にて180mm程度の板厚 の街片に街込んだ。 N_2 ガスにより酸素濃度を0. 10Vol. %以下まで低減できる加熱炉にて1150℃に 該鋳片を加熱し、熱間圧延を行い、板厚4mm、板幅1 000mmの熱延板を得た。熱延板の疵取りを行い、圧 下率 9 5 % の 1 回の冷間圧延で板厚 0 . 2 0 mmの冷延 薄板を得た。その後、850℃×30秒の焼鈍を行っ た。このときの焼鈍雰囲気は25%N2 + 75%H2 で

【0024】熱延板のサブスケール深さ、表面疵の程度 および割れの有無を調査した結果を表2、表4に示し た。また、冷延焼鈍板の熱態張係数およびヤング率を測 定した結果を表2、表4に併記した。更に、この冷延焼 鈍板表面にレジスト膜の形成を行い、レジスト密着性を 評価した。レジスト膜形成後にエッチング穿孔を行い、 エッチング穿孔性を評価した。 フラットマスクをプレス 成形し、耐座屈性を評価した。更に、ブラウン管に組立 て、色ムラ発生の有無を調査した。これらの結果も表 2、表4に併せて示した。

【0025】表2より明らかなように、本発明例では熱 延板のサブスケールの深さが極めて浅いため、割れ発生 がなく、表面疵は極めて軽微である。また、本発明合金 はすべて熟膨張係数が1.0×10⁻⁶/℃以下であり、 ヤング率は16000kg/mm² 以上である。該合金 は熱慾張係数およびヤング率とも従来のインバー合金に 比べ優れており、シャドウマスク製造工程でのレジスト 膜密惹性、エッチング穿孔性およびプレス成形性のいず れも従来のインバー合金に比べ良好である。更に、本発 明法により製造されたシャドウマスクを用いたブラウン 管では色ムラの発生がなく良好である。

[0026]

(表1)

7		级分		(重量が)	\exists
Ni Co C	r Si S	C N		の他の私地で素	Fo
B 31.8 4.4 1 * C 31.7 5.8 1 D 32.5 4.5 1 E 31.3 4.3 1 P F 31.6 3.8	.3 0.03 0.0005 .5 0.02 0.0004 .3 0.05 0.0004 .3 0.05 0.0003 .4 0.07 0.0005 .5 0.02 0.0005 .5 0.02 0.0005 .5 0.02 0.0005 .1 0.04 0.0005 .1 0.04 0.0005 .2 0.04 0.0005 .2 0.04 0.0005 .2 0.04 0.0005 .2 0.05 0.0004 .0 0.04 0.0005 .1 0.05 0.0004 .0 0.05 0.0004 .0 0.05 0.0005 .1 0.05 0.0004 .1 0.05 0.0004 .1 0.05 0.0004 .1 0.05 0.0004 .1 0.05 0.0004	0.006 0.1 0.004 0. 0.007 0. 0.005 0. 0.005 0. 0.008 0.	02 0 34 01 05 035 0 36	%: C. 28	技技技技技技技技技技

- ◆田は、本税用から外れていることを示す。
- (注2) 熱品板の耳がれか気持であり、冷心圧延を行うことか包養であった。
- (注3) 無征収の田田原を絵志するために重明制法行った特殊、形状が不良になり常信三途を 行うことが困難であった。

(00271

									0	14.		٠.
(3	61のつづき				ALLES	DATE I	<u> </u>	4 4/57	スクのヤ	A D	(2)	#
	和 東 東 東 東 東 東 東 東 東 東 東 東 東	外外を行う	を使の地 表面を の程度	強いの質質	STATES N	ヤング (kg/m²)	レジスト 密着性	エッチン グ軍刑性	SEE	色ムラ発 生の有類	-	•
	では (roiが)	(µ2)			460		B		良	#	\vdash	
~	0.007 0.006 0.006	7 10 13 8 8 5 5 7 5 5 7 5 16 16 16 16 16 16 16 16 16 16 16 16 16		然 解 	2.6 × 10 0.5 × 10 1.0 × 10 0.9 × 10	18500 18500 18500 18500 18600 18600 18600 18600 18600 18600 18600 18600 18600 18600 18600 18600 18600 18600 18600 18600 18600	泉度在泉度度度及多里克里克 10000000000000000000000000000000000	应贷款及应贷款股票或贷款	9	#		

[0028]

[表3]

				化学	成分			(EE %)	
	1-1								
N	i I Co I	Cr	Si	s	c	И	Mn	その他の高加元素	Fe
世 R Z S X X Y X Y X Y X Y X Y X Y X X Y X X Y X	5 54	L7 L4 L8 L3 L9 20	2.05 2.05 2.03 2.04	1	0. 208 0. 208 0. 208 0. 208 0. 207 0. 205 0. 204	0.00% 0.00% 0.007 0.007 0.007 0.006	0.04	1	技術技術技術技術

- (注1) *田は、本代明から外れていることを示す。
- (注2) 熱延板の耳を対は「電響であり、冷間圧延を行うことが影響であった。
- (注3) 製品板の表面変を検索するために配用を行った結果、形状が不良になり内配圧度を 行うことが困難であった。

50 【表4】

[0029]

9 (変3のつづき) 10

	- 1	MAA	開条件		ACCOUNT	の特性	:						
		东西汽中 紫海宝 (rol%)	付ける	表面に		の N	###### ##############################	(KZ/=1)		エッチン グ撃孔性	計座原性	色ムラ発生の有無	编 考
	Q	0.005	4	無	*		10 × 10	16700	不良	不良	庚	*	
比	R	0,006	6	燗	無		Q.7 ×10→	16400	不良	不良	喪	市	
	S	0.005	5	無	育			-	_	_	-		(注2)
权	Т	30	190	原管	有			_	_	_			(注3)
	U	0.005	10		無	į	0.8 ×10-4	16500	不度	不良	克	育	,
m	٧	0.007	8	無	*		0.9 ×10→	16800	喪	不良	93	有	Ì
i	W	0.008	5	無	*		21 ×10-4	14400	A	鱼	不良	****	()/一合金

[0030]

【発明の効果】以上のことから明らかな如く、本発明合金はシャドウマスク用素材、特にハイビジョン用カラーブラウン管として要求される低熱膨張特性を改善し、シャドウマスクの製造工程においてエッチング穿孔時に発

生するレジスト膜剥離を抑制し、かつプレス成形後の剛性を確保でき、シャドウマスクの製造時の歩留り落ちは大幅に低減される。また、本発明法により該素材を製造すれば、合金製造時の作業性および歩留りが大幅に改善される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.5

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

H 0 1 J 29/07

Z 7354-5E